








## Process and device for selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction in oxygen containing exhaust gases

**Patent number:** EP0615777  
**Publication date:** 1994-09-21  
**Inventor:** EBERHARD JACOB DR DIPL-CHEM (DE);  
KREUTMAIR JOSEF DIPL-ING (DE)  
**Applicant:** MAN NUTZFAHRZEUGE GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **International:** B01D53/36  
- **European:** B01D53/94F2; B01D53/94F2D; F01N3/20D  
**Application number:** EP19940101681 19940204  
**Priority number(s):** DE19934308542 19930317

**Also published as:**

 DE4308542 (A1)  
 EP0615777 (B1)

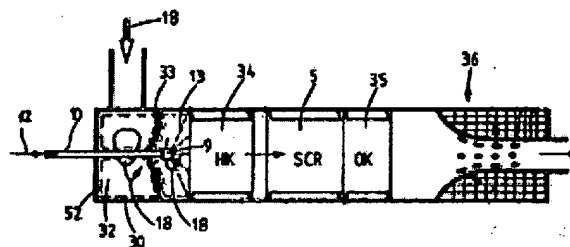
**Cited documents:**

 DE4038054  
 US4061597  
 US3826810  
 JP2261519  
 JP2258017

[Report a data error here](#)

**Abstract of EP0615777**

For the catalytic reduction of NO<sub>x</sub> in oxygen-containing exhaust gases (18), solid urea (12) is used as reducing agent instead of an aqueous urea solution. Significant advantages result from this, especially for mobile use. The catalyst system used is a combination of urea hydrolysis and SCR catalyst (34, 5).



**Fig.2**

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 615 777 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
27.08.1997 Patentblatt 1997/35

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B01D 53/86**, B01D 53/56

(21) Anmeldenummer: **94101681.8**

(22) Anmeldetag: **04.02.1994**

(54) **Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von NO<sub>x</sub> in wasserdampf- und sauerstoffhaltigen Gasen**

Process for the selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction in water vapour and oxygen containing gases

Procédé pour la réduction catalytique sélective de NO<sub>x</sub> des gaz contenant de vapeur d'eau et d'oxygène

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT DE FR IT SE**

(30) Priorität: **17.03.1993 DE 4308542**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**21.09.1994 Patentblatt 1994/38**

(73) Patentinhaber:  
**MAN Nutzfahrzeuge Aktiengesellschaft  
80976 München (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Eberhard, Jacob Dr. Dipl.-Chem.  
D-82327 Tutzing (DE)**  
• **Kreutmair, Josef Dipl.-Ing.  
D-85276 Pfaffenhofen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**DE-A- 4 038 054**

**US-A- 3 826 810**

**US-A- 4 061 597**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 012 (C-0795) 10. Januar 1991 & JP-A-02 261 519 (BABCOCK HITACHI KK) 24. Oktober 1990**
- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 007 (C-0794) 9. Januar 1991 & JP-A-02 258 017 (BABCOCK HITACHI KK) 18. Oktober 1990**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 615 777 B1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven katalytischen  $\text{NO}_x$ -Reduktion in wasserdampf- und sauerstoffhaltigen Gasen, wie Abgasen unter Anwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel und einem  $\text{NO}_x$ -Reduktionskatalysator, wobei der Harnstoff vor Kontakt mit dem Reduktionskatalysator an einem Hydrolysekatalysator quantitativ zu  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$  hydrolysiert wird.

Ein Verfahren dieser Art ist aus der DE 40 38 054 bekannt. Danach wird eine Harnstofflösung aus einem Vorratsbehälter auf einen beheizten Verdampfer/Katalysator fein versprüht und mit den zu reinigenden Gasen durch einen Reduktionskatalysator (SCR-Katalysator) geführt. Hierbei handelt es sich um die Verwendung einer wässrigen Harnstofflösung, die einen relativ hohen Gefrierpunkt ( $-11^\circ\text{C}$ ) hat und damit bei vielen Einsätzen (z. B. im Winterbetrieb bei Fahrzeugen) eine Beheizung des Vorrats- und Dosiersystems benötigt. Zur Herstellung der wässrigen Harnstofflösung wird zudem salzfreies, deionisiertes Wasser benötigt, damit die Katalysatoren nicht "verkalken", d. h. nicht durch Beläge auf den Katalysatoroberflächen aus Natrium-, Calcium- Magnesiumsalzen deaktiviert werden. Die Anwendung des deionisierten Wassers verteuert die Herstellung der wässrigen Harnstofflösung. Die benötigte Wärmeleistung für Verdampfung und Hydrolyse der wässrigen Harnstoffwasserlösung (32,5 Gew.-%) liegt bei ca. 7.700 kJ/kg Harnstoff (Aufheizung von 25 auf  $250^\circ\text{C}$ ). Ca. 80% dieser Energie benötigt allein die Verdampfung des Wassers und die Überhitzung des Wasserdampfes auf  $250^\circ\text{C}$ . Das Eindüsen einer wässrigen Harnstofflösung in das Abgas führt deshalb zu einer deutlichen Abkühlung des Abgases, die bei kleinen Abgasmassenströmen z. B.  $35^\circ\text{C}$  betragen kann. Hierdurch kann die untere Arbeitstemperaturgrenze des SCR-Katalysators unterschritten werden, so daß die  $\text{NO}_x$ -Reduktion im Abgas nicht mit dem notwendigen Umsatzgrad abläuft. Ein weiterer Nachteil der wässrigen Lösung ist, daß durch den Wasseranteil sich das bei Fahrzeugen mitzuführende Gewicht des Reduktionsmittels um 67,5% und das Volumen des Vorratsbehälters pro kg Harnstoff von 1,43 l (fester Harnstoff) auf 2,82 l (32,5%ige Harnstofflösung) erhöht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das bekannte Verfahren dahingehend weiter zu entwickeln, daß die Nachteile, die die Anwendung einer wässrigen Harnstofflösung als Reduktionsmittel mit sich bringt, beseitigt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Es konnte festgestellt werden, daß ein Aerosol aus Harnstoffstaub oder Harnstoffmikroprills und Luft mit Hilfe von Gasmischern, Verdampfern und Katalysatoren, wie sie beispielsweise aus DE 42 03 807 (veröffentlicht am 12.8.93) bekannt sind, mit ähnlich hohem Wirkungsgrad als Reduktionsmittel zur  $\text{NO}_x$ -Verminderung eingesetzt werden kann, wie eine wässrige Harnstofflösung, wobei sich aber die oben aufgeführten

Nachteile der Anwendung einer wässrigen Harnstofflösung vollständig vermeiden lassen. Die erfindungsgemäße Verwendung von festem Harnstoff bietet viele Vorteile. Es ist ein uneingeschränkter Winterbetrieb möglich, besonders vorteilhaft bei Fahrzeugen, da keine Zusatzbeheizung von Vorratstank und Dosiersystem notwendig ist.

Außerdem ist eine Halbierung des Volumens des Vorratsbehälters und eine Reduzierung des Gewichtes des Reduktionsmittels um mindestens 67% möglich. Die untere Arbeitstemperaturgrenze des Systems kann um max.  $35^\circ\text{C}$  gesenkt werden. Darüber hinaus erreicht man eine Kostenreduzierung des Reduktionsmittels durch deutlich geringere Einsatz-, Herstell- und Transportkosten.

Für den Fahrzeugeinsatz des Systems summieren sich die genannten Vorteile zu einer signifikant besseren Performance des Gesamtsystems. Bei stationärem Einsatz stellen die Vorteile einen technischen Fortschritt dar.

Der Harnstoff wird vorzugsweise in Form von Mikroprills verwendet, die sich mittels Dosiergeräten sehr genau dosieren lassen.

Für eine exakte Dosierung und reibungslose Beschickung der Harnstoffmikroprills ist es notwendig, das Material fließfähig zu halten, Harnstoff ist hygroscopisch und neigt unter Belastung zu kaltem Fließen. Beim Lagern und Fördern des Harnstoffs besteht deshalb die prinzipielle Gefahr des Verbackens und damit von Funktionsstörungen bei der Dosierung.

Aus der JP-A-2 261 519 ist ein Verfahren bekannt, bei dem fester Harnstoff thermisch zerlegt wird und mit dem entstehenden  $\text{NH}_3$  Stickoxide aus einem Abgas reduziert werden.

Die Erfindung wird an Hand eines in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Katalysatorsystem

Fig. 2 ein Dosiersystem für festen Harnstoff.

In einem Vorratsbehälter 11 (Fig. 2) ist Harnstoff in Form von Mikroprills 12 enthalten. Der Vorratsbehälter 11 mündet in ein motorbetriebenes (13) Spiralrohr-Präzisions-Dosiergerät 14, dessen Ausgangsrohr 15 senkrecht in eine Förderleitung 10 mündet. Die Förderung von Harnstoffmikroprills erfolgt mit Preßluft 16, die über eine Injektor-Düse 17 vor der Mündung des Ausgangsrohres 15 des Dosiergerätes 14 in die Förderleitung 10 eingeblasen wird und dabei die Mikroprills 12 mitreißt.

Zur Erhaltung der Fließfähigkeit des Harnstoffs befindet sich dieser in einem Plastikbehälter (nicht dargestellt) verpackt im Vorratsbehälter 11. Der Plastikbehälter wird mittels eines, ebenfalls nicht dargestellt, im Auslaufbereich des Vorratsbehälters 11 angeordneten Durchstichmechanismus geöffnet.

Die Förderleitung 10 mündet in ein in Fig. 1 gezeigtes Katalysatorsystem 30, das aus einer Einlaufkammer 32, einem Hydrolysekatalysator 34, einem Reduktions-

katalysator 5, einem Oxidationskatalysator 35 und einem Schallabsorptionsdämpfer 36 besteht.

Die in die Einlaufkammer 32 einmündende Förderleitung 10 hat am Ausgang eine Druckzerstäuberdüse 9. In die Einlaufkammer 32 wird ferner das zu reinigende Gas 18, beispielsweise Abgas eines Dieselmotors, tangential eingeführt. Der dabei hervorgerufene Drall im Abgas wird durch einen Drallkegel 33 verstärkt, der die Einlaufkammer 32 in zwei Räume unterteilt. Das Abgas 18 gelangt durch den Drallkegel 33 in den zweiten Raum, in dem sich die Druckzerstäuberdüse 9 befindet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand von Ausführungsbeispielen nachfolgend näher erläutert.

#### Beispiel 1

Zur Abgaserzeugung dient ein 12 l-Sechszylindermotor mit verbrauchoptimierter Einstellung und einem Dieselmotorkraftstoff mit einem Schwefelmassenanteil von 0,045%. Der Motor wird im 13-Stufentest nach 88/77/EWG betrieben. Versuchsziel war die Verminderung der limitierten Schadstoffe von 11 g NO<sub>x</sub>/KWh; 3,5 g CO/KWh und 1,1 g HC/KWh um jeweils mindestens 70%. Als Reduktionsmittel für NO<sub>x</sub> wurden Mikroprills aus Harnstoff mit einem Durchmesser von 0,4 - 0,8 mm mit der in Fig. 2 gezeigten Dosiereinrichtung auf ein Katalysatorsystem gemäß Fig. 1 aufgesprüht. Folgende Katalysatoren wurden eingesetzt:

1) Ein Hydrolysekatalysator 34 mit RG max. 90.000 h<sup>-1</sup> und Aktivkomponente: Metalloxidabmischung (TiO<sub>2</sub>, 110 g/l, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 30 g/l, SiO<sub>2</sub>, 10 g/l) auf einer Metallwabe mit 23 Zellen pro cm<sup>2</sup> Zellteilung (150 cpsi).

2) Ein Reduktionskatalysator 5 mit RG max. 30.000 h<sup>-1</sup> und einer V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Beschichtung auf einer Metallwabe mit 31 Zellen pro cm<sup>2</sup> Zellteilung (200 cpsi).

3) Ein Oxidationskatalysator 35, RG max. 90.000 h<sup>-1</sup> mit Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf einer Metallwabe mit 31 Zellen pro cm<sup>2</sup> Zellteilung (200 cpsi).

Die Einlaufkammer 32, der Drallkegel 33, die Sprühdüse 9 und die als Emulgierleitung ausgebildete Förderleitung 10 sind in den abgasbeaufschlagten Oberflächen mit einer Metalloxidschicht 52 aus TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> überzogen.

Als Ergebnis der Abgasnachbehandlung wurde gefunden: 3,2 g NO<sub>x</sub>/KWh (Verminderung um 71%), 0,9 g CO/KWh (74%) und 0,22 g HC/KWh (80%). Zur Partikelmessung wurde ein teflonbeschichteter Glasfaserfilter, durch den jeweils 50 l Abgas gepumpt wurde, herangezogen. In einem H<sub>2</sub>O/Isopropanol-Extrakt wurde der Filter mit HPLC/UV [Tucker, Bade, Analytical Letters 25 (1992) 2265] Harnstoff und Cyanursäure

bestimmt. Ergebnis: Harnstoff- und Cyanursäureschlupf < 1 mg/KWh. Dieser geringe Wert zeigt, daß keine meßbare Erhöhung der Partikelmasse durch das Eindüsen von Harnstoff als Feststoff verursacht wird. Im Bereich der Einlaufkammer 32 und des Drallkegels 33 waren keine Ablagerungen von Harnstoff oder Harnstoffzersetzungsprodukten auffindbar. Die Eindüsung der Harnstoffmikroprills erfolgt oberhalb einer Mindestabgastemperatur von 200° C, mit der für einen NO<sub>x</sub>-Abbau von 71% äquivalenten Harnstoffmenge.

#### Vergleichsbeispiel 2

In einem weiteren Versuch wurde in gleicher Weise, wie im Beispiel 1, verfahren, jedoch ohne Beschichtung der Innenseite der Einlaufkammer 32, der Außenseite des Emulgierrohres 10 und der Düse 9 sowie des Drallkegels 33 mit Mischoxiden. Nach 8 h Motorbetriebsdauer im 12-Stufenzyklus wurden lokal starke Korrosionsstellen (zum Teil Lochfraß) im Bereich der Innenwand der Vorkammer 32 festgestellt. Hier zeigt sich die von flüssigem Harnstoff her bekannte Korrosivität. Der eingesetzte Werkstoff für die vorgenannten Bauteile 9, 10, 32, 33 war austenitischer 18/8-Edelstahl.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven katalytischen NO<sub>x</sub>-Reduktion in wasserdampf- und sauerstoffhaltigen Gasen (18) unter Anwendung von Harnstoff (12) als Reduktionsmittel und einem NO<sub>x</sub>-Reduktionskatalysator (5), wobei der Harnstoff (12) vor Kontakt mit dem Reduktionskatalysator (5) an einem Hydrolysekatalysator (34) quantitativ zu NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> hydrolysiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß Harnstoff (12) als Feststoff in Form von Mikroprills mit einem Durchmesser von 10 - 1000 µm in das Gas (18) eindosiert und direkt auf den Hydrolysekatalysator (34) aufgebracht wird.

#### Claims

1. Process for selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction in gases (18) containing water vapour and oxygen using urea (12) as the reducing agent and an NO<sub>x</sub> reducing catalytic converter (5) whereby the urea (12) is, prior to contact with the reducing catalytic converter (5), hydrolysed quantitatively to NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub> at a hydrolysis catalytic converter (34), characterised in that urea (12) is metered into the gas (18) as solid matter in the form of microprills with a diameter of 10 - 1000 µm and applied direct to the hydrolysis catalytic converter (34).

#### Revendications

1. Procédé de réduction catalytique sélective de NO<sub>x</sub> dans des gaz (18) contenant de la vapeur d'eau et de l'oxygène, en utilisant de l'urée (12) comme

agent réducteur et un catalyseur de réduction NO<sub>x</sub> (5), l'urée (12) étant hydrolysé quantitativement en NH<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub> dans un catalyseur d'hydrolyse (34) avant d'être mise en contact avec le catalyseur réducteur (5),

5

caractérisé en ce que

l'urée (12), dosée dans le gaz (18) sous la forme de microbilles d'un diamètre compris entre 10 et 1000 µm, est appliquée directement sur le catalyseur d'hydrolyse (34).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

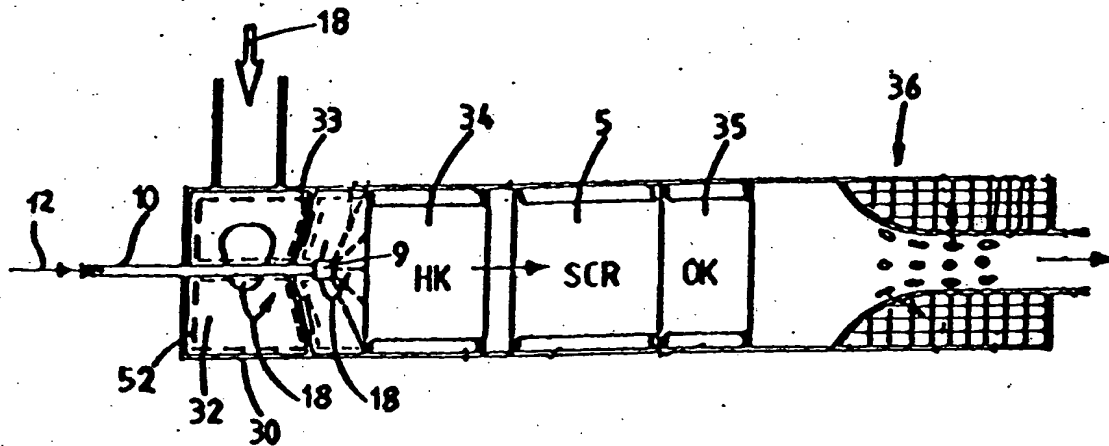


Fig.1

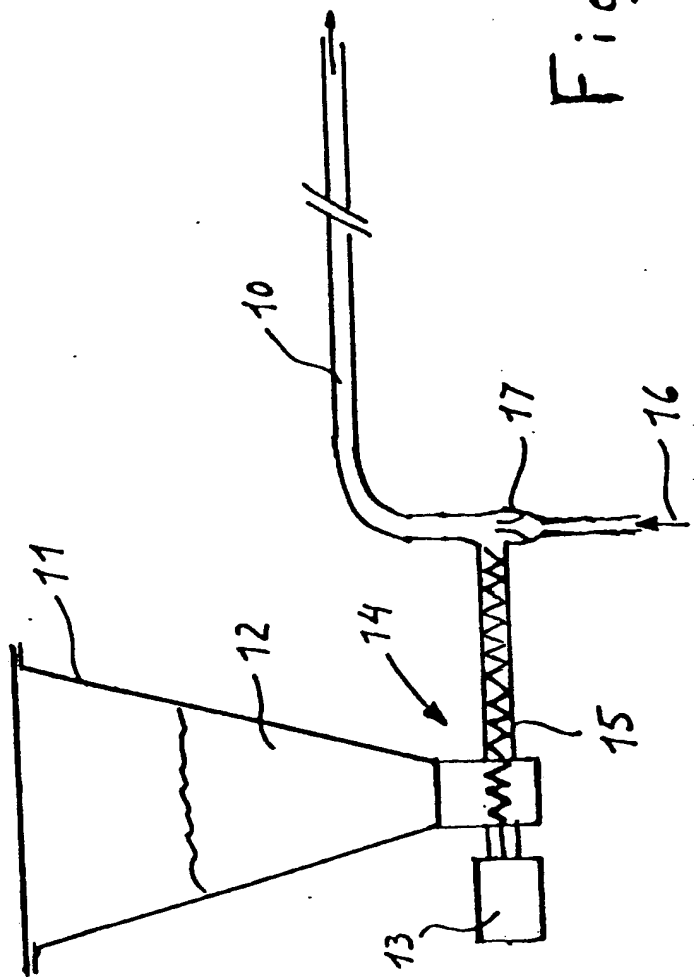


Fig. 2